Kondensationen

der

Diphenyl- und Diphenylen-Glycolsäure

mit

aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern.

Von

Dr. Oskar Rentschler,

Apotheker.

Kondensationen

der

Diphenyl- und Diphenylen-Glycolsäure

mit

aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Oskar Rentschler

aus Ludwigsburg (Württemberg).

AGAD
BIBL

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1906

Seiner lieben Mutter

und

dem Andenken seines teuren Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

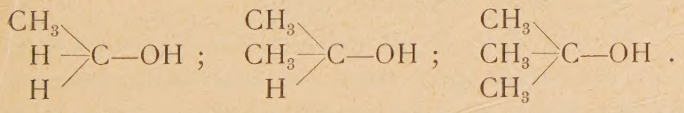
https://archive.org/details/IA41545315_0060

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz während der Zeit von Weihnachten 1904 bis Januar 1906 unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Anregung und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen ganz besonderen und innigsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Die primären, sekundären und tertiären Alkohole unterscheiden sich bekanntlich in einer Reihe von Reaktionen. Diese Abweichungen zeigen sich vor allem bei der Oxydation, wo sie darauf beruhen, daß (in den primären und sekundären Alkoholen) eine verschiedene Anzahl von Wasserstoffatomen, an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, wie die Hydroxylgruppe. — Ferner aber weist auch die Hydroxylgruppe selbst ein wechselndes Verhalten auf, je nachdem das Kohlenstoffatom, das sie trägt, an nur ein oder zwei oder drei weitere Kohlenstoffatome gebunden ist :



Der Kürze halber sollen im folgenden derartig gebundene Hydroxylgruppen als primäre bezw. sekundäre oder tertiäre Hydroxyle bezeichnet werden. In dem Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Jacobson (2. Auflage, I. Band, 1. Teil, 1. Abteilung, Seite 221) wird die Verschieden-

heit der primären, sekundären und tertiären Alkohole in ihrem Verhalten gegen eine Reihe von Agentien ausführlicher erörtert. Unter anderem wird dort darauf hingewiesen, daß primäre und sekundäre Alkohole beim Kochen mit Baryumoxyd Alkoholate liefern, tertiäre nicht; ferner werden primäre Alkohole bei der Einwirkung von Säuren am raschesten, tertiäre am langsamsten esterifiziert. Umgekehrt spalten sich tertiäre Carbinole am leichtesten in Wasser und Olefine, sekundäre schwerer, primäre noch viel schwerer. Beim Überleiten der Dämpfe über Kupferpulver bei 300° zerfallen die primären Alkohole in Aldehyde und Wasserstoff, sekundäre in Ketone und Wasserstoff, tertiäre aber in Olefine und Wasser.

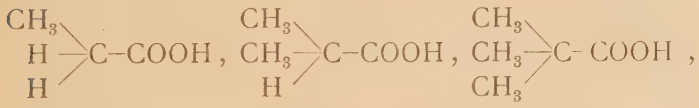
Wie man sieht, verhält sich also das tertiäre Hydroxyl teils graduell, teils prinzipiell anders als das sekundäre und primäre Hydroxyl. Louis Henry nennt in einer ganz kürzlich erschienenen Abhandlung [1] die tertiären Alkohole Verbindungen, die zwischen den anorganischen Basen und den primären und sekundären Alkoholen stehen.

Ähnlich dem tertiär gebundenen Hydroxyl zeigt auch das tertiär gebundene Jod Eigentümlichkeiten. So läßt sich das Jodatom der tertiären Alkyljodide viel leichter gegen die Hydroxylgruppe austauschen, als das der entsprechenden sekundären oder primären Jodide [2].

[1] Chem. Centralbl. **I,** 541 (1906).
[2] K. Bauer, Liebig's Annal., Bd. **220,** Seite 158 (1883).

Selbst tertiäre Wasserstoffatome können vielfach anders reagieren als sekundäre oder primär gebundene. So haben Richard Meyer [1] und später Zelinsky und Zelikow [2] nachgewiesen, daß tertiäre Wasserstoffatome der Oxydation besonders leicht zugänglich sind. Auch lassen sie sich in Paraffinen nach den Untersuchungen von Markownikow und anderen bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure leichter durch die Nitrogruppe ersetzen als die Wasserstoffatome von Methyl- oder Methylengruppen [3].

Merkwürdigerweise scheinen bis ganz vor kurzem keine systematische Untersuchungen darüber angestellt worden zu sein, ob auch andere organische Radikale ein verschiedenes Verhalten aufweisen, je nachdem sie primär, sekundär oder tertiär gebunden sind. Nach dem geschilderten Verhalten der drei Klassen von Alkoholen hätte man wohl vermuten können, daß z. B. auch primäre, sekundäre oder tertiäre Säuren:



Unterschiede in ihren Reaktionen aufweisen würden.

Wenn solche Verschiedenheiten nicht schon absichtlich aufgesucht oder zufällig bemerkt worden

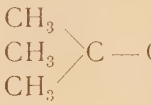
[1] Liebig's Annal. **219,** 234 und **220,** 1 (1883).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 2865 (1901).

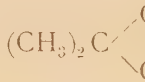
[3] Vergl. Victor Meyer-Jacobson (erster Band, erster Teil, erste Abteilung, Seite 167).

waren, so rührte dies vielleicht zum Teil daher, daß nur wenige tertiäre Säuren bekannt und die einfachsten unter ihnen verhältnismäßig schwer zugänglich waren. Als wichtigste unter den bis zum Jahre 1899 bekannten tertiären Säuren sind zu nennen:

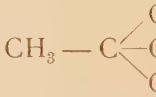
Die Trimethylessigsäure:



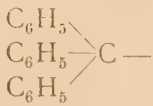
die Dimethylphenylessigsäure:



die Methyldi-p-tolylessigsäure (diese Säure ist noch leichter zugänglich als die entsprechende diphenylierte Säure):

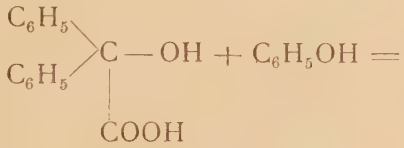


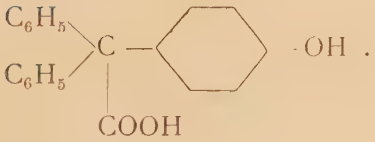
und die Triphenylessigsäure:



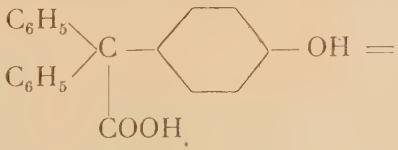
Am schwersten darstellbar unter ihnen war die letztere Säure. Andere rein aromatische tertiäre Säuren waren überhaupt nicht bekannt. In dem genannten Jahre fanden nun Bistrzycki und Nowakowski

eine Methode zur bequemen Darstellung rein aromatischer tertiärer Säuren, die in der Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen bestand [1]. Aus dem gewöhnlichen Phenol wurde hierbei die p-Oxytriphenylessigsäure erhalten :





Das genauere Studium dieser Säure führte in der Tat sehr bald zur Auffindung einer Reaktion, die bei sekundären und primären einwertigen Säuren bis dahin noch nicht beobachtet worden war, nämlich zu der Feststellung, daß die Säure, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, schon bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd abspaltete. Die nähere Untersuchung dieses Vorganges, die von Bistrzycki und Herbst ausgeführt wurde, ergab, daß dabei fast quantitativ p-Oxytriphenylcarbinol gebildet wird :



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3063 (1901).

Sogleich erhob sich die Vermutung, daß diese ganz unerwartete Reaktion auf den tertiären Charakter des in Frage kommenden Carboxyls zurückzuführen sei [1]. Zur Prüfung dieser Anschauung wurden im hiesigen Laboratorium weitere tertiäre Säuren der gleichen Reaktion unterworfen und zwar zunächst andere Substitutionsprodukte der Triphenylessigsäure, so

die Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure [2],
die o-Kresolyldiphenylessigsäure [3] und
die Carboxytriphenylessigsäure [4], endlich
die Triphenylessigsäure selbst [5] und ihr
p-Methylhomologon [6].

Im weiteren wurden der gleichen Reaktion auch die oben genannten anderen tertiären Säuren unterzogen, in denen eine oder zwei oder alle drei Arylgruppen der Triphenylessigsäure durch Alkyle ersetzt erscheinen, also die

Methyldiphenylessigsäure (sowie Arylhomologe derselben) [7], ferner die :

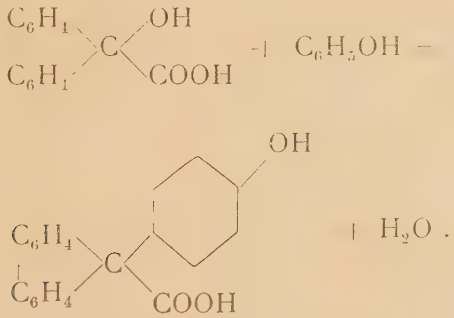
[1] Vergl. Anm. 2 auf Seite 13.
[2] Bistrzycki und Herbst. Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3078 (1901).
[3] Bistrzycki und Zurbriggen, ebenda **36,** 3558 (1903).
[4] Bistrzycki und Gyr, ebenda **37,** 662 (1904).
[5] » » » **38,** 839 (1905).
[6] Bistrzycki und Schick, ebenda **37,** 656 (1904).
[7] Bistrzycki und Reintke, ebenda **38,** 840 (1905).

Phenyldimethylessigsäure und die

Trimethylessigsäure [1].

Bei allen diesen tertiären Säuren wurde eine fast quantitative Kohlenoxyabspaltung beobachtet. Bevor sekundäre und primäre Säuren in der gleichen Richtung studiert wurden [2], wurden neue tertiäre Säuren dargestellt, die der p-Oxytriphenylessigsäure ähnlich gebaut waren, jedoch einem etwas abweichenden Typus entsprachen, nämlich die

p-Oxyphenyldiphenylenessigsäure, ihre Homologen und Analogen. Sie wurden in ganz ähnlicher Weise wie die p-Oxytriphenylessigsäure erhalten durch Kondensation von Diphenylenglycolsäure mit Phenolen und Phenoläthern, die p-Oxyphenyldiphenylenessigsäure z. B. im Sinne der Gleichung:

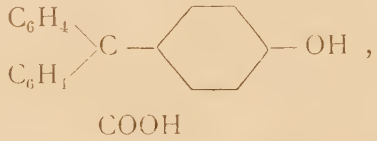


Als diese Säure auf ihre Fähigkeit zur Kohlen-

[1] Bistrzycki und Mauron, vgl. Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 59, Anmerkung 9 (1906).

[2] Bistrzycki und v. Siemiradzki (ebenda, S. 63) fanden dabei, daß zwar auch sekundäre und primäre Säuren Kohlenoxyd abspalten können, aber minder leicht und minder vollständig als die entsprechenden tertiären Säuren.

oxydabspaltung geprüft wurde, ergab sich, daß sie zwar auch mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd entwickelte, jedoch in geringerem Maße und erst bei höherer Temperatur als die entsprechenden Triphenylessigsäurederivate. So zeigten Bistrzycki und v. Weber [1], daß die obige p-Oxyphenylfluorencarbonsäure,



beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erst bei 120 bis 130° Kohlenoxyd abspaltete und zwar noch nicht zur Hälfte der berechneten Menge. Bei der homologen Säure aus o-Kresol trat die Kohlenoxydabspaltung erst bei 140° ein und lieferte verhältnismäßig mehr Kohlenoxyd (7,44 % statt 8,9 %), verlief aber auch noch nicht quantitativ. Ähnliches beobachtete Dietsche [2] bei der aus Diphenylenglycolsäure und Thymol dargestellten tertiären Säure, die von etwa 150° an Kohlenoxyd abspaltete in einer Menge von etwa 5 % statt der berechneten 7,82 %.

Es kann für diesen nicht quantitativen Verlauf der Kohlenoxydentwicklung verschiedene Gründe geben. Bistrzycki und v. Weber haben nachgewiesen [3], daß die p-Oxyphenylfluorencarbonsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht die er-

[1] Vgl. v. Weber, Inaug.-Diss., Freiburg (Schw.), 1905, S. 31.
[2] O. Dietsche, Inaug.-Diss., Freiburg (Schw.), 1905, S. 60.
[3] v. Weber, Loc. citat., Seite 27.

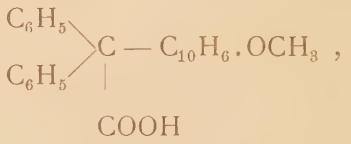
wartete acetylierte Carbonsäure liefert, sondern unter Kohlendioxydabspaltung das entsprechende p-Acetoxyphenylfluoren. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, daß die Säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure aus ihrer Carboxylgruppe gleichfalls Kohlendioxyd neben Kohlenoxyd entwickelt. Doch ist auch noch ein anderer Grund denkbar: Während die p-Oxytriphenylessigsäure beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure glatt p-Oxytriphenylcarbinol liefert, geben die entsprechenden Säuren der Diphenylenreihe (v. Weber und Dietsche) unter den gleichen Umständen Sulfosäuren, die beim Eingießen der Lösung in Wasser nicht ausfallen. Nun hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit der Sulfogruppe in tertiären Carbonsäuren die Kohlenoxydabspaltung der letzteren stark erschwert (Bistrzycki und von Siemiradzki [1] sowie Bistrzycki und Mauron [2]), weshalb die Vermutung nahe liegt, daß auch in jenen Fällen die eingetretene Sulfonierung die Beendigung der Kohlenoxydabspaltung verhindert hat.

Die vorliegende Arbeit knüpft in verschiedenen Punkten an die eben geschilderten Untersuchungen des hiesigen Laboratoriums an. Sie bezweckt zunächst, die Kondensation von Benzilsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche Bistrzycki und Wehrbein [3] bisher nur mit Hilfe von Benzolhomologen ausgeführt hatten, auch auf mehrkernige Kohlen-

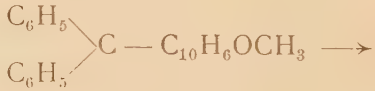
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 62 (1906).
[2] Nach gef. Privatmitteilung.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3080 (1901).

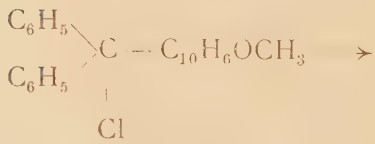
wasserstoffe zu übertragen, nämlich auf das Naphthalin, Anthracen und Phenanthren, und die dabei zu erwartenden Produkte der Kohlenoxydabspaltung zu unterwerfen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Naphthylalkyläther mit Benzilsäure zu kondensieren in der Hoffnung, zu alkylierten Oxynaphthyldiphenylessigsäuren zu gelangen :



die bei der Kohlenoxydabspaltung Carbinole und aus diesen Carbinolchloride liefern konnten, welch letztere vielleicht in chinoïde Körper überzuführen waren :





Das Nähere wird im experimentellen Teil auseinandergesetzt werden. Da diese Aufgabe nur zum

Teil gelöst werden konnte, wandte sich die Arbeit weiter dem Studium der Diphenylenglycolsäure zu, welche mit Toluol, dann mit verschiedenen Phenoläthern kondensiert wurde; letzteres gleichfalls wieder mit der Absicht, zu chinoïden Körpern zu gelangen. Auch hier wurde gelegentlich eine Kohlenoxydabspaltung ausgeführt. Das gesteckte Ziel überall zu erreichen, ist nicht gelungen. Wie weit dies möglich war, wird im experimentellen Teil dargelegt werden.

Schließlich sei erwähnt, daß die rein aromatischen tertiären Säuren nicht allein durch die Leichtigkeit ausgezeichnet sind, mit welcher sie Kohlenoxyd abspalten, sondern daß sie teilweise auch durch ihren schwach sauren Charakter auffallen. Auch dieser Punkt wurde bei den im Nachstehenden beschriebenen Säuren berücksichtigt.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Ausgangsmaterialien.

Die für die nachstehenden Untersuchungen verwendeten Ausgangsmaterialien wurden aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen mit Ausnahme der Diphenylenglycolsäure und der p-Anisyldiphenylenessigsäure, deren Darstellung nach den Angaben von Fr. v. Weber erfolgte, wie später des Näheren auseinandergesetzt werden wird.

ERSTER TEIL.

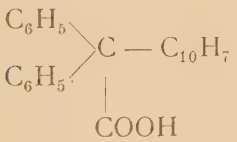
Kondensationen mit Benzilsäure.

Wie oben (Seite 15) erwähnt, haben Bistrzycki und Wehrbein Benzilsäure mit Toluol und m-Xylol unter Vermittlung von Zinntetrachlorid kondensiert. Die Reaktion verläuft ziemlich glatt; auf Benzol

dagegen findet nur so schwer eine Einwirkung statt, daß es, wie viele Versuche des hiesigen Laboratoriums gelehrt haben, als Lösungsmittel dienen kann, wenn der mit der Säure zu kondensierende Körper verhältnismäßig leicht damit in Reaktion tritt. So führt zum Beispiel die Einwirkung von Phenol auf Benzilsäure in Benzollösung zu reiner p-Oxytriphenylessigsäure, die nicht etwa durch Triphenylessigsäure verunreinigt ist. Aus diesem Grunde wurde auch in unseren Fällen die Reaktion zwischen der Säure und den Kohlenwasserstoffen bezw. den Derivaten der letzteren in Benzollösung vorgenommen.

Benzilsäure und Naphthalin:

Diphenylnaphthylessigsäure,



3 g Benzilsäure (1 Molekül) und 1,8 g Naphthalin (statt der äquimolekularen Menge von 1,68 g) werden mit etwa 50 ccm Benzol in einem Kölbchen am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Setzt man nun etwa 8,5 g Zinntetrachlorid (2,5 g Moleküle) hinzu, so schäumt das Gemisch stark auf, indem die Lösung sich gelblich zu färben beginnt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet sich die Reaktion im Verlauf von

2 bis 3 Stunden, indem das Gemisch eine schwarzbraune Färbung annimmt. Man läßt es hierauf abkühlen und schüttelt es zweimal mit Wasser aus, um den größten Teil des Zinntetrachlorides zu entfernen. Sodann wird die Benzolschicht mit überschüssiger verdünnter Sodalösung kräftig durchgeschüttelt. Die nur wenig getrübte alkalische Flüssigkeit wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich ein gut filtrierbarer, kaum gefärbter Niederschlag ab, der sorgfältig ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet wird. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Eine gute Krystallisation gelingt recht schwer und nur mit äußerster Vorsicht, am besten noch aus Eisessig, aus welchem es in Form mikroskopischer, farbloser Prismen erhalten wurde, die meist zu Aggregaten vereinigt waren. Beim Erhitzen auf ungefähr 200° nimmt die Verbindung ein porzellanartiges Aussehen an, sintert um 240° unter leichter Gelbfärbung stark zusammen und zersetzt sich zwischen 244 und 246° unter Gasentwicklung. Auch aus Aceton wurde die Substanz auf Zusatz von wenig Wasser einmal in Prismen von gleichem Aussehen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 246° lag. Dagegen gelingt es nicht, das Rohprodukt durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol ebenso zu reinigen, wie der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz beweist (cirka 235°). Die Krystallisation aus Benzol-Ligroin lieferte bei längerem Stehen ein Produkt, das ziemlich rein war. Die Ausbeute an reinem Material ist bei allen diesen Operationen eine recht geringe. Die Substanz ist beim Kochen leicht löslich

in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Benzol, schwer selbst in heißem Ligroin, leicht, bei gelindem Anwärmen, in Eisessig sowie leicht in kaltem Äther.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Verbrennung wurde mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt.

0,1935 g Substanz lieferten
0,6030 g Kohlendioxyd und
0,0995 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2$:
C = 84,99 %	85,20 %
H = 5,71 %	5,32 %

Die Analyse bestätigt die Bildung einer Säure. Die Entstehungsweise, sowie die Säurenatur charakterisieren die Verbindung als Diphenylnaphthylessigsäure. In verdünntem Ammoniak löst sich dieselbe klar erst beim Erwärmen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Anwärmen grünlich. — Es läßt sich nicht bestimmt angeben, in welche Stellung des Naphthylkernes der Benzilsäurerest eingreift; wahrscheinlich ist der Eintritt in eine α-Stellung.

Erst als die vorliegende Arbeit fast beendet war, wurde im hiesigen Laboratorium festgestellt, daß die Benzilsäure bei langem Kochen mit Benzol unter Zusatz von Zinntetrachlorid auch auf diesen Kohlenwasserstoff reagiert, indem sich Triphenylessigsäure, anscheinend verunreinigt mit anderen Substanzen,

bildet. Dieser Befund war der Anlaß, daß die vorstehend beschriebene Condensation von Benzilsäure mit Naphthalin nun auch unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Es zeigte sich dabei, daß die erhaltene Ausbeute erheblich geringer und das Produkt nicht reiner war. Die Schwierigkeiten, welche sich der Gewinnung größerer Mengen reiner Diphenylnaphthylessigsäure entgegenstellten, beruhten also nicht auf der Verwendung des Benzols als Lösungsmittel.

Natriumsalz,

$(C_6H_5)_2C(C_{10}H_7).COONa$.

Zur Darstellung des Salzes wurde die Diphenylnaphthylessigsäure in Natriumcarbonatlösung gelöst und die klare Lösung mit überschüssiger Sodalösung versetzt. Es wurden mikroskopische Blättchen erhalten, die ohne Anwendung von Wärme bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden. Das Salz erwies sich als nicht krystallwasserhaltig; beim Trocknen wurde es gelb. Es krystallisiert beim Erkalten seiner konzentrierten wässerigen Lösung in mikroskopischen Nädelchen aus, jedoch in nicht gut filtrierbarer Form.

Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet, mit konzentrierter Schwefelsäure öfters abgeraucht und der Rückstand geglüht.

0,1700 g Substanz gaben
0,0340 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{17}O_2Na$:
Na 6,47 %	6,40 %

Das Ammoniumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in gut ausgebildeten, flachen Prismen.

Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus der Diphenylnaphthylessigsäure.

Es wird eine abgewogene Menge der obigen Säure in ein hierzu hergestelltes Kölbchen gebracht. Dasselbe ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ; in der einen Öffnung befindet sich ein Glasrohr, das zum Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd (entwickelt durch Erhitzen von Natriumbicarbonat) dient, in der zweiten ein Thermometer, in der dritten ein Tropftrichter mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Kölbchen ist mit einem Cylinder verbunden, der mit Natriumbicarbonatlösung beschickt ist und an ein Schiff'sches Azotometer angeschlossen ist. Nachdem die Luft aus dem Apparat durch Kohlendioxyd verdrängt ist, läßt man etwa 30 ccm Schwefelsäure auf die Substanz fließen und erhitzt dann langsam unter öfterem Bewegen des Kölbchens bis auf 150°. Die Abspaltung beginnt schon bei 40°, und bei etwa 80° ist eine Entwicklung kaum mehr wahrnehmbar.

I. 0,2330 g Substanz lieferten
6 ccm Kohlenoxyd bei
18° und 709 mm Druck.

II. 0,3240 g Substanz lieferten
6,5 ccm Kohlenoxyd bei
18° und 709 mm Druck.

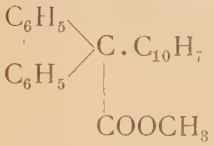
	Gefunden :		Berechnet
	I.	II.	für $C_{24}H_{18}O_2$ — CO :
CO	2,77 %	2,24 %	8,28 %

Bei der qualitativen Probe wurde das Gas entzündet, wobei es mit blauer Flamme verbrannte, wie es von Kohlenoxyd zu erwarten war. Wie man sieht, ist die Kohlenoxydabspaltung bei weitem nicht quantitativ verlaufen, was auf den auf Seite 14 erörterten Gründen beruhen kann. Auf eine bei der Abspaltung gleichzeitig erfolgte Sulfonierung deutet der Umstand, daß die hinterbleibende schwefelsaure Lösung beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag gab.

Mit Rücksicht darauf, daß die Säure sich beim Schmelzpunkt zersetzt, wurde nun versucht, das dabei zu erwartende Diphenylnaphthylmethan zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde 1,0 g der Säure im Schwefelsäurebade auf etwa 300° erhitzt. Doch gelang es nicht, den dabei hinterbleibenden Rückstand zu krystallisieren. Ein Diphenylnaphthylmethan ist von Lehne[1] durch Kondensation von Benzhydrol mit Naphthalin dargestellt worden. Es besitzt ein gewisses Interesse, da es in zwei Formen von verschiedenem Schmelzpunkt (134 und 150°) erhalten werden kann, je nach dem Lösungsmittel, aus welchem es auskrystallisiert.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 358 (1880).

Diphenylnaphthylessigsäuremethylester,



Zur näheren Charakterisierung der vorstehenden Säure wurde versucht, dieselbe zu esterifizieren. Dies gelang sowohl bei der Behandlung mit Methyljodid (0,5 g), Kaliumhydroxyd (0,2 g) und Methylalkohol (2,5 g) bei Anwendung von 0,5 g Ausgangssäure, als auch durch die vor nicht langer Zeit angegebene Dimethylsulfatmethode [1]. Die Ausbeute nach letzterem Verfahren war eine weitaus günstigere, die Gewinnung eine bequemere. 3 g der Säure (1 Molekül) werden in 60 ccm Normalkalilauge (6 Moleküle) gelöst und das klare Filtrat mit cirka 6 g Dimethylsulfat (etwa 4,5 Moleküle) eine halbe Stunde kräftig durchgeschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich bei dieser Operation ziemlich stark, und allmählich scheidet sich ein weißes, körniges Produkt aus, das abfiltriert und auf porösem Ton getrocknet wird. Die Verbindung wird aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. So wurden mikroskopische, farblose, beiderseits zugespitzte, flache Prismen erhalten, die nach kurz vorhergehendem Erweichen zwischen 154 und 157° schmolzen. Das Produkt ist ziemlich

[1] F. Ullmann und P. Wenner, Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 2476 (1900); A. Werner und W. Seybold, ebenda **37,** 3658; (1904); Hans v. Liebig, ebenda **37,** 4036 (1904).

löslich in kaltem Ligroïn oder in siedendem Methylalkohol, leicht löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Sodalösung.

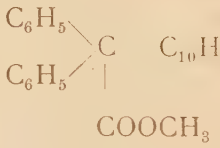
Die Verbrennung der bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen :

0,1271 g Substanz gaben
0,3995 g Kohlendioxyd und
0,0700 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_2$:
C = 84,86 %	85,22 %
H = 6,11 %	5,70 %

Wird die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so färbt sich diese in der Kälte zunächst nicht, beim Anwärmen jedoch bräunlich orangerot.

Diphenyl-bromnaphthylessigsäuremethylester,



$C_{10}H_6Br$.

Eine Bromierung der Säure selbst gelang nicht; dagegen vollzieht sich der Eintritt eines Bromatomes in den eben beschriebenen Ester ziemlich leicht. 1 g desselben werden in etwa 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und der klaren Lösung 0,5 Brom zuge-

geben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Lösungsmittel abgedunstet und der ölige Rückstand mit nicht zuviel Äther verrieben, wobei ein festes, schon ziemlich reines Produkt erhalten wird. Die aus (Benzol)-Ligroin umkrystallisierte Verbindung bildete rhombenförmige Blättchen, die ziemlich unscharf, nach vorhergehendem Erweichen bei 185—190° schmolzen.

Die Bestimmung nach Carius der bei 80° getrockneten Substanz ergab folgende Daten :

0,1444 g Substanz lieferten
0,0625 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{19}O_2Br$:
Br = 18,43 %	18,56 %

Was die Stellung des Bromatoms betrifft, so ist anzunehmen, daß es im Naphthalinrest steht, der bekanntlich leichter bromierbar ist als der Benzolkern.

Benzilsäure und Phenanthren.

Die Kondensationen von Benzilsäure mit Anthracen wurden unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, wie die mit Naphthalin, führte aber zu einem negativen Ergebnis ; eine Säure wurde nur in minimalen Mengen erhalten. Dagegen reagiert die Säure (3 g) mit Phenanthren (2,5 g). Nach etwa halbstündigem Kochen war die anfangs klare Lösung vollkommen schwarz geworden. Sie wurde wieder

zunächst zwei- bis dreimal mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt. Das aus letzterer durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgeschiedene Rohprodukt wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in Form rechteckiger Täfelchen abschied. Bei dieser Krystallisation geht sehr viel verloren. Leider gelang es nicht, die Verbindung mit konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Ein bei 170 bis 175° schmelzendes Produkt führte zu folgenden Analysenzahlen :

0,1800 g Substanz gaben
0,5385 g Kohlendioxyd und
0,0925 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2$:
C = 86,16 %	86,60 %
H = 5,71 %	5,15 %

Doch gaben wiederholte Darstellungen niedriger schmelzende Substanzen. Eine solche vom Schmelzpunkt 145° wurde der Kohlenoxydabspaltung unterworfen, wobei etwas mehr Kohlenoxyd, als theoretisch berechnet, gefunden wurde (8,11 % statt 7,22 %). Das deutet darauf hin, daß das letztere Produkt keine reine Diphenylphenanthrylessigsäure war.

Benzilsäure und Alkyläther des β-Naphthols.

Die Kondensation der Benzilsäure mit Phenoläthern ist noch nicht ausgeführt worden.

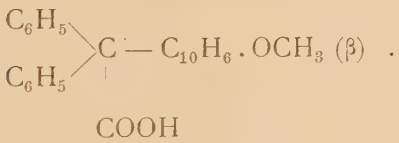
Produkte wie die p-Methoxytriphenylessigsäure :

$$(C_6H_5)_2C(C_6H_4OCH_3)COOH,$$

sind nicht direkt aus der genannten Säure, sondern aus der Diphenylchloressigsäure und Anisol unter Vermittlung von Aluminiumchlorid erhalten worden [1]. Die chlorierte Säure war allerdings aus der Benzilsäure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid dargestellt worden [2].

Dagegen kondensiert sich die Diphenylenglycolsäure, wie Bistrzycki und v. Weber gefunden haben, bei Gegenwart von Zinntetrachlorid mit Phenoläthern ohne Schwierigkeit. Im folgenden wird gezeigt werden, daß die analoge Reaktion zwischen Benzilsäure und β-Naphthyl-Methyläther gleichfalls leicht ausführbar ist, während sie bei den Alkyläthern des α-Naphthols unter den gleichen Umständen nicht eintrat.

Diphenyl-β-methoxynaphthylessigsäure,



1,8 g des Methyläthers des β-Naphthols wurden in Benzollösung mit 3 g Benzilsäure gekocht. Der klaren Lösung wurden etwa 6 g Zinntetrachlorid zugegeben. Die Mischung nimmt ganz allmählich während mindestens einstündiger Kochdauer eine tiefdunkelgrüne Färbung an. Die Ausbeute ist eine

[1] Hans Schmitz, Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1906.
[2] Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 145 (1903).

quantitative, wenn die Ausführung nur in kleinen Portionen (von je etwa 3,0 Säure) geschieht. Das rein weiße, sich gut abscheidende Rohprodukt wird auf Ton getrocknet und zur völligen Reinigung zwei- bis dreimal aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung erscheint dann in sternförmig gruppierten, zugespitzten Nädelchen, ähnlich, doch minder leicht, aus Methylalkohol, aus Eisessig und Wasser in zu Büscheln vereinigten, vierseitigen Täfelchen. Nach kurz vorhergehendem Erweichen zersetzt sich die Substanz unter Gasentwicklung und geringer Bräunung zwischen 228 und 230°. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in kaltem Eisessig oder in siedendem Methylalkohol, ähnlich in absolutem Äthylalkohol oder siedendem Benzol. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiv bräunlich-kirschroter Farbe.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,1362 g Substanz lieferten
0,4060 g Kohlendioxyd und
0,0680 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_3$:
C = 81,30 %	81,52 %
H = 5,55 %	5,43 %

Was die Stelle betrifft, an welche der Benzilsäurerest in den Naphthalinkern eingreift, so kommen dafür die Stellungen 1 und 3 in Frage. Vermutlich

wird die Stelle 1 besetzt, doch ist ein Eingriff in die Stelle 3 nicht ganz ausgeschlossen, weil die allgemeine Regel « daß der Eintritt eines Substituenten in das Molekül des β-Naphthols stets in der zur Hydroxylgruppe benachbarten α-Stellung stattfindet [1] », nicht ausnahmslos gültig ist, wie die Bildung der 2-Oxynaphthalincarbonsäure (3) beweist.

Das Natriumsalz der vorstehenden Säure bildet mikroskopische, feine Nadeln, die sich ausscheiden, wenn eine Lösung der Säure in überschüssiger, stark verdünnter Sodalösung erkaltet.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Diphenylmethoxynaphthylessigsäure.

Die Ausführung dieser Abspaltung geschah nach der bei der Diphenylnaphthylessigsäure angegebenen Methode. Die Kohlenoxydentwicklung beginnt im vorliegenden Falle bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Erhitzt wurde bis etwa 100°.

0,3295 g Substanz lieferten
21,5 ccm luftfreies Kohlenoxyd bei
19° und 711 mm Druck
(kein Schwefeldioxyd).

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_3$ — CO :
CO = 7,07 %	7,61 %

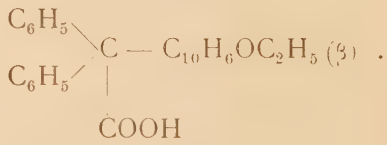
[1] Vergl. Victor Meyer-Jacobson, Lehrb. **II, 2,** 433.

Das im Schiff'schen Azotometer aufgefangene Kohlenoxyd ist stets lufthaltig. Zur Bestimmung der beigemengten Luft ließ man es von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbieren und brachte die nicht aufgenommene Luftmenge in Abrechnung.

Der quantitative Verlauf dieser Abspaltung ist bemerkenswert gegenüber dem nicht quantitativen, den Bistrzycki und v. Weber bei dem Produkt aus der Diphenylenglycolsäure und Anisol beobachtet haben, wo sie 3,6 % Kohlenoxyd statt 8,9 % erhielten. Der glatte Verlauf der vorstehenden Kohlenoxydeliminierung dürfte zurückzuführen sein auf die niedrige Temperatur, bei welcher sie (wenigstens der Hauptsache nach) vor sich geht. Unter diesen Umständen tritt eben weder eine Kohlendioxydabspaltung noch eine Sulfonierung ein (vergl. S. 12).

Ehe das in der schwefelsauren Lösung hinterbleibende Produkt beschrieben wird, möge die Kondensation mit dem β-Äthyläther des β-Naphthols abgehandelt werden.

Diphenyl-β-äthoxynaphthylessigsäure,



Die Einwirkung der Benzilsäure (5 g) auf den Äthyläther des β-Naphthols (3 g) verlief genau in der beim Methyläther angegebenen Weise. Das Produkt krystallisiert aus absolutem Alkohol in mikrosko-

pischen, farblosen, kurzen, flachen Prismen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 206 bis 207° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Die Verbindung ist in kaltem gewöhnlichen Alkohol ziemlich löslich, leicht beim Erhitzen.

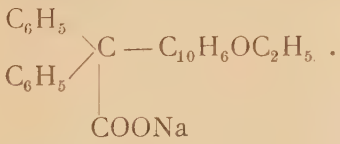
Die Verbrennung ergab folgendes :

0,1426 g Substanz lieferten
0,4264 g Kohlendioxyd und
0,0746 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_3$:
C = 81,55 %	81,67 %
H = 5,81 %	5,50 %

Die Verbindung ist in stark verdünnter, heißer Sodalösung klar löslich, beim Erkalten scheidet sich ein Natriumsalz in feinen, schimmernden Nädelchen aus.

Diphenyl-β-äthoxynaphthylessigsaures Natrium,



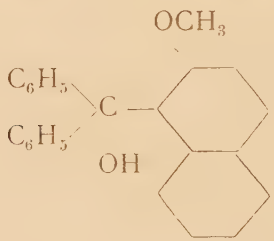
Das Salz wurde in mikroskopischen, farblosen, zugespitzten Nadeln erhalten durch Übersättigen einer schwach alkalischen, klaren Lösung der Säure mit Natronlauge. Das Produkt wurde vorsichtig ausgewaschen und getrocknet. Zur Analyse wurde es bis

zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet, mit konzentrierter Schwefelsäure öfters abgeraucht und geglüht.

0,1094 g Substanz gaben
0,0182 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{21}O_3Na$:
Na = 5,4 %	5,6 %

Diphenyl-β-methoxynaphthylcarbinol,



Für die präparative Bereitung des Carbinols, welches bei der Abspaltung von Kohlenoxyd aus der vorstehend (Seite 29) beschriebenen Methoxysäure zu erwarten ist, wird die letztere (5 g) in konzentrierter Schwefelsäure (cirka 50 ccm) von gewöhnlicher Temperatur gelöst und so lange damit stehen gelassen, bis die anfangs lebhafte Gasentwicklung vollständig beendet ist. Die erhaltene Lösung wird in dünnem Strahle unter fortwährendem Umrühren und event. Kühlung in Wasser gegossen; es scheidet sich ein flockiger, etwas bläulich gefärbter Niederschlag ab. Er wurde gesammelt und zunächst mit Sodalösung zwecks Entfernung etwa vorhandener unveränderter

Säure, dann mit Wasser ausgewaschen, schließlich vom Filter abgespritzt und mit Wasser erwärmt, wobei die bläuliche Färbung verschwand. Möglicherweise wird sie durch die Bildung eines Carbinolsulfates bedingt, das unter den angegebenen Umständen hydrolysiert wird. Das Produkt wird aus Eisessig krystallisiert; diese Krystallisation ist leider sehr verlustreich, doch hat sich die Anwendung anderer Lösungsmittel nicht bewährt. Die Verbindung krystallisiert in kurzen, oft tafelförmig entwickelten Prismen, die bei 118° etwas trübe schmelzen, und leicht in kaltem Äther löslich sind. Die Lösung in Eisessig gibt, mit rauchender Salzsäure versetzt, eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Wasser zunächst einen rötlichen Ton annimmt, dann unter Ausscheidung weißer Flocken verschwindet. Diese Färbung ist bemerkenswert, weil das p-Oxytriphenylcarbinol sich in salzsäurehaltigem Eisessig mit gelber Farbe löst. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu der ätherischen Lösung des oben beschriebenen Carbinols tritt eine rotviolette Färbung auf.

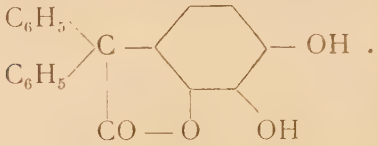
Das öfters umkrystallisierte Produkt gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1132 g Substanz lieferten
0,3515 g Kohlendioxyd und
0,0576 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2$:
C = 84,68 %	84,70 %
H = 5,65 %	5,90 %

Die weitere Verarbeitung dieses Körpers scheiterte an der schlechten Ausbeute und der Unmöglichkeit, ein Carbinolchlorid zu erhalten, das durch Methylchloridabspaltung einen chinoiden Körper hätte liefern können.

1.2.3-Trioxytriphenylessigsäurelacton,



Bevor wir uns den Derivaten zuwenden, die aus der Diphenylenglycolsäure erhalten wurden, sei hier noch die Beschreibung eines Körpers eingeschoben, der zwar einer Benzilsäurekondensation entstammt, jedoch nicht im Zusammenhang mit den vorher erwähnten Abkömmlingen dieser Säure steht. Es handelt sich um die Verbindung aus Benzilsäure und Pyrogallol, die in der angegebenen Weise aus äquimolekularen Mengen der Säure (3 g) und Pyrogallol (1,7 g) in Benzollösung mit Hilfe von etwa 6 g Zinntetrachlorid erhalten wurde. Nach dreiviertelstündigem Kochen hatte sich die Lösung dunkelrot gefärbt. Sie wurde abgekühlt und im Scheidetrichter zuerst mit Wasser, dann mit überschüssiger Sodalösung, um eine etwa gebildete Säure aufzunehmen, geschüttelt, zuletzt noch einmal mit Wasser zur Entfernung von Spuren gelösten Natriumcarbonats. Die alkalische Lösung wurde filtriert und mit verdünnter

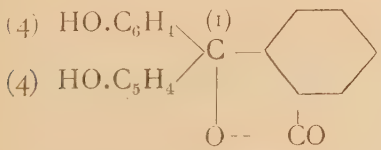
Salzsäure versetzt. Da hierbei kein Niederschlag gefällt wurde, ist anzunehmen, daß sich keine Säure gebildet hatte. Beim Abdunsten der filtrierten Benzolschicht in einer Krystallisierschale hinterblieb ein halbfester Rückstand, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, mikroskopische, flache, farblose, zu Aggregaten vereinigte, schief abgestumpfte Prismen bildete. Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Produkt schmilzt unter geringer Braunfärbung bei 264 bis 265°.

0,1270 g der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung gaben :

0,3511 g Kohlendioxyd und
0,0520 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$:
C = 75,39 %	75,47 %
H = 4,54 %	4,40 %

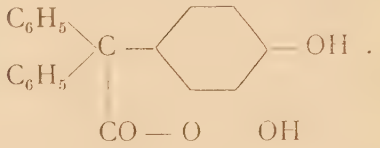
Die Analysenzahlen, sowie die Unlöslichkeit des Körpers in kalter Natriumcarbonatlösung bestätigen die Erwartung, daß hier ein Lacton vorliegt in Analogie mit dem Befunde bei gewissen anderen Phenolen, z. B. dem p-Kresol [1]. Es besitzt ein gewisses Interesse, weil es mit dem Phenolphtaleïn isomer :



Phenolphtalein,

[1] Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3558 (1903).

und wie dieses ein Dioxylacton ist:



Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die Verbindung farblos ist, während das Phenolphtaleïn ein etwas gelbliches, körniges Krystallpulver vorstellt. Das erstere Lacton löst sich, wie erwähnt, in kalter verdünnter Sodalösung nicht; beim Kochen geht es allmählich in Lösung und zwar ohne Färbung. Mit verdünnter Kalilauge zerrieben, bildet es eine trübe Lösung, die schwach rötlich gefärbt ist und beim Kochen gelblich und klar wird, wahrscheinlich wieder unter Aufspaltung des Lactonrings und geringer (die Gelbfärbung bedingender) Oxydation. Beim Schütteln mit Luft tritt eine schwache Bräunung ein. Die Verbindung wird gelegentlich noch weiter untersucht werden.

ZWEITER TEIL.

Kondensationen mit Diphenylenglycolsäure.

Die Arbeit wandte sich nunmehr dem näheren Studium der Diphenylenglycolsäure zu, die vorher schon von Bistrzycki gemeinsam mit F. v. Weber

und Dietsche auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Phenolen und Phenoläthern untersucht worden war. Es wurde zunächst Toluol mit der Säure zur Reaktion gebracht, dann eine Reihe von Phenoläthern der gleichen Kondensation unterworfen und endlich versucht, aus dem v. Weber'schen Anisolprodukt zu einem chinoïden Abkömmling des Fluorens zu gelangen.

Die Darstellung der Diphenylenglycolsäure erfolgte nach der Vorschrift von Friedländer [1], die von F. v. Weber [2] noch etwas vervollständigt worden ist, nämlich durch Kochen von Phenanthrenchinon mit 10-%iger Natronlauge.

ms-(p-Tolyl)-fluoren-ms-carbonsäure,

Die Reaktion zwischen Benzilsäure und Toluol geht nach Bistrzycki und Wehrbein [3] leicht vor sich. Ganz analog und wohl noch leichter verläuft die entsprechende Kondensation der Diphenylenglycolsäure.

3 g der Säure wurden mit etwa 30 ccm Toluol und mit 7 g Zinntetrachlorid auf dem Sandbade gekocht. Im Verlauf einer halben Stunde ist das

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **10,** 126 und 534 (1877).
[2] Inaug.-Dissert. Freiburg, Schweiz, 1905, S. 19.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** II, 3079 (1901).

anfangs farblose Reaktionsgemisch dunkel gefärbt. Es wird nach dem Erkalten zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und das in der Toluolschicht gelöste Produkt in Sodalösung durch kräftiges Mischen im Scheidetrichter aufgenommen. Die abfiltrierte alkalische Lösung gibt beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure einen rosa gefärbten Niederschlag, der nochmals in Soda gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt wird. Zur weiteren Reinigung wird das nun fast farblose Produkt mit Tierkohle in Eisessig gekocht, mit Wasser ausgefällt und auf Ton getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene rein weiße Säure wird aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert und dabei in Form von mikroskopischen Nädelchen erhalten. Die Verbindung zersetzt sich unter geringer Rotfärbung nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 179 bis 180°. In Eisessig von Zimmertemperatur ist der Körper leicht löslich und krystallisiert daraus auf Wasserzusatz in mikroskopischen Krystallwarzen aus; ebenso löslich in kaltem Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur; auf Zusatz von Wasser krystallisieren aus der alkoholischen Lösung mikroskopische, büschelförmig vereinigte, langgestreckte Blättchen aus; schwer löslich in kochendem Ligroïn. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz bei gelindem Anwärmen mit Orangefärbung, beim Erhitzen wird die Färbung dunkler. Die Ausbeute an reinem Produkt ist eine recht schlechte.

Die bei 80° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen :

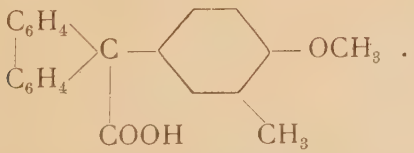
0,1287 g Substanz lieferten
0,3943 g Kohlendioxyd und
0,0639 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$:
C = 84,12 %	84,00 %
H = 5,25 %	5,30 %

Daß der Rest der Diphenylenglycolsäure gegenüber der Methylgruppe des Toluols in die para-Stellung eingreift, darf als sicher angenommen werden mit Rücksicht darauf, daß diese Stellung für das Produkt der analogen Reaktion zwischen Benzilsäure und Toluol von Bistrzycki und Gyr auf zwei Wegen bewiesen worden ist [1].

Analoge Kondensationen wurden nun mit Xylolen, Naphthalin, Diphenyl und anderen Kohlenwasserstoffen in Benzollösung ausgeführt. Es wurden stark gefärbte Produkte erhalten, die selbst beim Kochen mit Tierkohle nicht entfärbt und nicht zur Krystallation gebracht werden konnten.

ms-p-Methoxy-m-tolylfluorencarbonsäure,



Daß die Kondensation der Diphenylenglycolsäure mit Anisol auffallend glatt vor sich geht, haben

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 657 (1904).

Bistrzycki und v. Weber gezeigt (vergl. Seite 51). Nicht minder gut vollzieht sich jene mit verschiedenen anderen Phenoläthern, die nun geprüft wurden, so mit dem Methyläther des o-Kresols. Die Ausführung war die gleiche wie bei den im Vorstehenden beschriebenen Kondensationen. Die Reaktionsdauer betrug etwa eine Viertelstunde. Die Lösung färbte sich dabei allmählich dunkelbraun. Der aus der alkalischen Lösung mittelst Salzsäure ausgefällte weiße Niederschlag wurde auf Ton getrocknet und aus Benzol in Form von mikroskopischen, sechs- oder vierseitigen Täfelchen erhalten, die nach lange vorhergehendem geringen Erweichen unter Rotfärbung und Gasentwicklung bei 180 bis 181° schmolzen. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Eisessig; auf Zusatz von Wasser scheiden sich schön ausgebildete, schief abgestumpfte, vierseitige, kleine Prismen ab, die sehr schwer löslich in siedendem Ligroïn sind. Beim Schütteln der Substanz mit kaltem Alkohol oder siedendem Benzol tritt rasch Lösung ein. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rotvioletter Farbe. Die nicht erwärmte Lösung scheidet beim Eingießen in Wasser einen Niederschlag ab, dessen Löslichkeit in Sodalösung darauf hindeutet, daß die unveränderte Säure vorliegt.

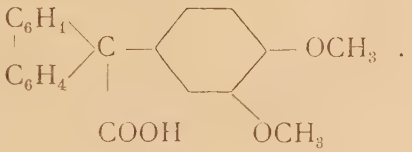
Das Analysenresultat der bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz war folgendes:

0,2588 g Substanz gaben
0, 759 g Kohlendioxyd und
0, 122 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:
C = 80,00 %	80,00 %
H = 5,23 %	5,50 %

Die in der Überschrift angegebene Konstitutionsformel entspricht den sonst beobachteten Substitutionsregeln.

ms-(3.4-Dimethoxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure,



Genau in gleicher Weise erfolgte die Kombination der Diphenylenglycolsäure (2,2 g) mit dem Veratrol (1,4 g). Die Reaktion ist innerhalb einer Viertelstunde beendet; die farblose Benzollösung hat sich inzwischen braunschwarz gefärbt. Das Produkt wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form glänzender, scharfkantiger Blättchen von rhombischem Habitus erhalten, die sich unter Gasentwicklung bei 178° zersetzten, indem Rotfärbung eintrat. Aus Eisessig und Wasser wurden mikroskopische Täfelchen, die vielfach einander durchwachsen, gewonnen. Auch aus Benzol ist die Verbindung in mikroskopischen Täfelchen krystallisierbar. Sie ist in Eisessig bei Zimmertemperatur leicht löslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt mit violetter Farbe; beim Ein-

gießen in Wasser scheidet sich kein Niederschlag aus. Die Ausbeute ist gut.

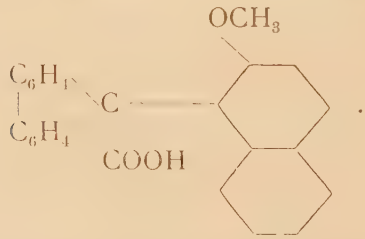
Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,2060 g Substanz lieferten
0,5755 g Kohlendioxyd und
0,1020 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4$:
C = 76,20 %	76,30 %
H = 5,50 %	5,20 %

Auch hier ist die angenommene Formel bezüglich der Stellung des Benzilsäurerestes nicht besonders bewiesen, jedoch sehr wahrscheinlich.

Diphenylen-β-methoxynaphthylessigsäure,



Kocht man 2 g Diphenylenglycolsäure (ein Molekül), 1,5 g Methyläther des β-Naphthols (etwas mehr als ein Molekül) und etwa 50 ccm Benzol am Rückflußkühler, so tritt keine vollständige Lösung ein. Diese erfolgt erst nach Zusatz von 6 g Zinntetrachlorid. Bei halbstündigem Kochen nimmt das Reaktionsgemisch eine dunkelbraune Färbung an.

Das in der üblichen Weise isolierte Produkt bildet einen rosa gefärbten, gut filtrierbaren Körper, der, mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schwach rötlich gefärbte, flache, oft zu Büscheln vereinigte Nädelchen vorstellt. Sie beginnen nach vorhergehendem Erweichen von 128° an sich unter Gasentwicklung zu zersetzen. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton, ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, kaltem Benzol, Eisessig und Chloroform. Aus Aceton und Wasser erhält man mikroskopische, farblose, zu konzentrischen Büscheln vereinigte, lange Prismen. Das Produkt geht beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich gelber Farbe in Lösung, die beim Erwärmen zunächst rein grün, schließlich blau wird. Beim Eingießen in Wasser erhält man eine bräunliche, klare Lösung. Die Säure löst sich in sehr verdünnter Sodalösung erst beim Erwärmen, da das gebildete Natriumsalz schwer löslich ist. Es krystallisiert aus der heißen Lösung in eigenartigen, gekrümmten und gefransten, mikroskopischen, flachen Nadeln.

Das Ergebnis der Verbrennung war folgendes:

0,135 g Substanz lieferten
0,407 g Kohlendioxyd und
0,060 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{18}O_3$:
C = 82,22 %	81,97 %
H = 5,26 %	4,92 %

Bezüglich der Stellung, an welche der Rest der Diphenylenglycolsäure im Naphthalinkern eingreift, gelten genau dieselben Erwägungen, die auf Seite 30 und 31 mit Rücksicht auf den Benzilsäurerest entwickelt worden sind.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Diphenylen-β-methoxynaphthylessigsäure.

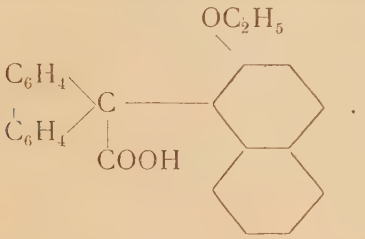
Die Abspaltung von Kohlenoxyd erfolgte auch hier in der schon öfters beschriebenen Weise. Bemerkenswert ist, daß im vorliegenden Falle eine merkbare Entwicklung von Kohlenoxyd erst bei 200° beginnt. Erhitzt wurde bis etwa 240°.

Die (wie auch in andern Fällen) zwischen Entwicklungskolben und Azotometer eingeschobene Natriumbikarbonatlösung zeigte bei der Prüfung einen wesentlichen Gehalt an schwefliger Säure.

0,1510 g Substanz lieferten
3,5 ccm Kohlenoxyd (nach Abzug der beigemengten geringen Luftmenge) bei
19° und 711 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{18}O_3$ — CO :
CO = 2,5 %	7,65 %

Diphenylen-β-äthoxynaphthylessigsäure,



Ähnlich wie der Methyläther des β-Naphthols läßt sich auch der Äthyläther des letzteren mit der Diphenylenglycolsäure paaren. Das Produkt läßt sich leichter rein erhalten, fast ungefärbt, und erweist sich als beständiger. Es schmilzt nach vorhergehendem Zusammenziehen unter Braunfärbung bei 176 bis 178°. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, leicht in kochendem Alkohol und Eisessig.

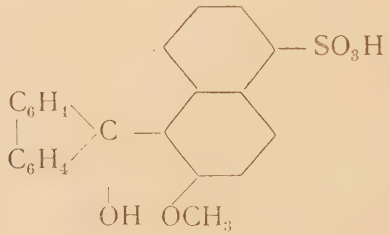
Die bis zur Gewichtskonstanz bei 80° getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen :

0,1596 g der Verbindung gaben
0,4816 g Kohlendioxyd und
0,0762 g Wasser.

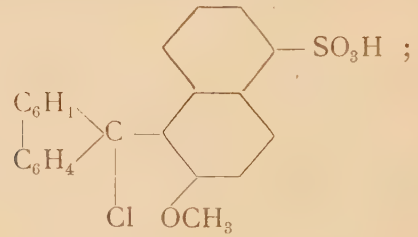
Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{20}O_3$:
C = 82,24 %	82,10 %
H = 5,30 %	5,26 %

Bei der Abspaltung von Kohlenoxyd aus den einfachen Kondensationsprodukten der Diphenylen-

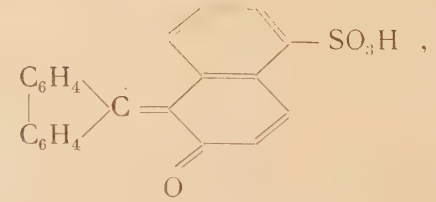
glycolsäure trat, wie erwähnt, stets eine Sulfonierung ein. Wenn darauf verzichtet wurde, die zu erwartenden Carbinolsulfosäuren zu isolieren, so geschah dies nicht wegen der größeren Schwierigkeit der Aufgabe, sondern weil vorauszusehen war, daß die Sulfosäuren doch nicht geeignet wären, die gewünschten chinoïden Körper zu liefern. Es ließ sich nämlich erwarten, daß eine Sulfosäure etwa von der Formel :



zwar vielleicht ein Carbinolchlorid liefern könnte :

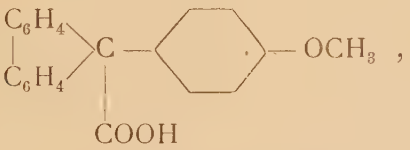


aber es war schon fraglich, ob daraus ein Chinoïd :

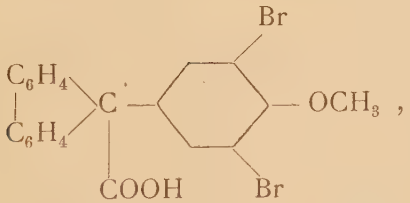


durch Erhitzen (ohne Verkohlung) zu erhalten wäre, und noch mehr, ob dasselbe als Säure oder in Salzform in irgend einer Weise ohne Wasseraufnahme umzukrystallisieren wäre.

Viel aussichtsvoller schien ein Versuch, eine Kohlenoxydabspaltung bei einem Diphenylenderivat so zu leiten, daß keine Sulfonierung einträte. In letzterer Absicht wurde die ms-(p-Methoxyphenyl-) fluoren-ms-carbonsäure von Bistrzycki und v. Weber,



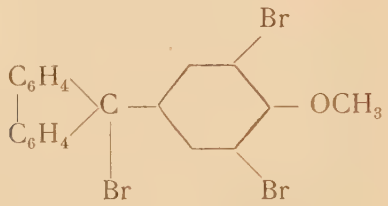
zunächst bromiert. Das erwartete Dibromprodukt,



wurde in der Tat erhalten.

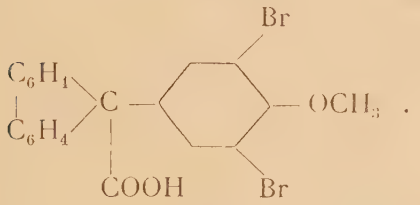
Man konnte hoffen, daß es bei der Kohlenoxydabspaltung nicht sulfoniert werden würde, weil diejenigen beiden Stellen des Moleküls, die voraussichtlich der Sulfonierung am ehesten zugänglich waren, nämlich die beiden Orthostellungen zum Phenolhydroxyl, durch Brom bereits besetzt waren. Es zeigte sich indessen, daß auch in diesem Falle eine

Sulfonierung nicht zu vermeiden war, und daß dieselbe nicht einmal glatt verlief. Entweder hatte die Schwefelsäure dabei Brom verdrängt oder den Diphenylenrest sulfoniert. — Nun wurde noch ein anderer Weg versucht, um zu dem gewünschten chinoïden Körper zu gelangen. Aus der dibromierten Säure wurde zunächst durch Abspaltung von Kohlendioxyd ein Methankörper dargestellt. Dieser sollte durch vorsichtige Bromierung in ein Bromderivat von der Formel



übergeführt werden, das weiter beim Erhitzen Methylbromid abgeben und so einen chinoïden Körper liefern konnte. Allein der Ausführung dieser Versuchsreihe stellte sich nicht nur die geringe Ausbeute entgegen, in der das Methanprodukt erhalten wurde, sondern ein noch anderer, gänzlich unerwarteter Umstand: Die Bromierung der oben genannten ms-(p-Methoxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure, die anfänglich ohne besondere Schwierigkeit verlaufen war, gelang plötzlich nicht mehr, oder vielmehr sie lieferte ölige, nicht zu reinigende Produkte trotz Beobachtung der größten Vorsicht und vielfacher Wiederholung. — Das bisher gesammelte Tatsachenmaterial ist das folgende:

Diphenylen-(4-methoxy-3.5-dibromphenyl-) essigsäure,



Zunächst wurde die Methoxyphenyl-fluorencarbonsäure (oder p-Anisyldiphenylenessigsäure) dargestellt nach der von Bistrzycki und v. Weber ausgearbeiteten Vorschrift, die bei mehrfach wiederholter Darstellung bestätigt gefunden wurde. Nur einmal wurde statt der bei 144 bis 145° schmelzenden Säure ein bei 168° schmelzendes Produkt erhalten, das, höher erhitzt, in dasselbe Methoxyphenylfluoren überging, das aus der bei 144 bis 145° schmelzenden Säure bereits erhalten worden war. Worauf der beobachtete höhere Schmelzpunkt (168°) zurückzuführen war, ließ sich nicht feststellen, da dieses Produkt, wie erwähnt, später nicht mehr erhalten wurde.

5 g (1 Molekül) der Methoxyphenylfluoren-ms-carbonsäure werden in wenig Eisessig unter Erwärmen gelöst und der klaren Flüssigkeit 5,3 g Brom (4 Moleküle) zugesetzt. Man erwärmt die Mischung während einer Stunde auf dem Wasserbade und stellt sie über Nacht beiseite. Das in reichlicher Menge auskrystallisierte Bromprodukt stellt nach dem Trocknen farblose, flache, verfilzte Nädelchen dar, die unter

Zersetzung bei 163 bis 167° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig und Aceton sowie in kaltem Alkohol. Aus letzterem krystallisiert sie bei Wasserzusatz nach einigem Stehen in Krusten aus. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löst sich die Substanz mit dunkelvioletter Farbe.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert. Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1503 g Substanz lieferten
0,1184 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_3Br_2$:
Br = 33,53 %	33,8 %

Die Stellung der Bromatome neben der Methoxylgruppe ist bei der leichten Bromierbarkeit von Phenoläthern äußerst wahrscheinlich.

Kohlenoxydabspaltung.

Bei der Abspaltung von Kohlenoxyd aus der vorstehend beschriebenen Säure nahm der Inhalt des Kölbchens allmählich eine dunkelviolette Färbung an. Eine lebhafte Gasentwicklung beginnt bei 145°; erhitzt wurde bis 200°.

I. 0,3707 g Substanz lieferten
14 ccm Kohlenoxyd [1] bei
17° und 713 mm Druck.

[1] In diesem Falle war die Prüfung des erhaltenen Kohlenoxyds auf seinen nie fehlenden Luftgehalt (meist etwa 0,6 ccm) unterblieben.

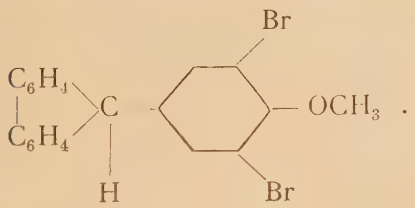
Der Versuch wurde auch mit stark rauchender Schwefelsäure wiederholt. Die Entwicklung trat bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein und war bei 130° beendet.

II. 0,2494 g Substanz gaben
10,2 ccm luftfreies Kohlenoxyd bei
15° und 712 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet
	I.	II.	für $C_{21}H_{14}O_3Br_2$ — CO :
CO =	4,1 %	4,48 %	6,27 %

Die Schwefelsäurelösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei keine Abscheidung resp. Trübung erfolgte. Wahrscheinlich hat die Verbindung wieder neben der Kohlenoxydabspaltung eine Sulfonierung erfahren.

Diphenylen-3.5-dibrom-4-anisylmethan,



Der Methankörper wird aus der Säure erhalten durch bloßes Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus, wobei Kohlendioxyd entwickelt wird. Man erhitzt bis auf 200° so lange, bis keine Gasentwicklung

mehr zu bemerken ist. Der etwas gefärbte Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisiert und erweist sich als identisch mit einem Produkt, das aus der Säure auf einem andern Wege erhalten werden kann.

Die Carboxylgruppe haftet nämlich in letzterer so wenig fest, daß sie schon beim Kochen mit mäßig konzentrierter Kalilauge abgespalten wird. Für die Darstellung der Methanverbindung ist letzteres Verfahren vorteilhafter. Das beim Erkalten sich körnig abscheidende Rohprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert; man erhält so zu rhombenförmigen Täfelchen verbreiterte Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 160 bis 162° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, beträchtlich in Ligroïn, fast unlöslich in Alkohol. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bleibt die Substanz farblos, beim Erhitzen tritt allmählich eine Violettfärbung ein, obschon die Substanz größtenteils ungelöst bleibt (Oxydation ?)

Die Brombestimmung lieferte folgende Zahlen :

0,1170 g Substanz gaben
0,1028 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{14}OBr_2$:
Br = 37,35 %	37,44 %

Lebenslauf.

Am 8. Juli 1878 wurde ich, Oskar Rentschler, in Ludwigsburg (Württemberg) als Sohn des Gymnasiallehrers Johannes Rentschler und seiner Gattin Maria (geb. Böckh) geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Nachdem ich die Elementarschule und das Progymnasium meiner Vaterstadt besucht hatte, wendete ich mich dem Apothekerberufe zu. Ich verbrachte meine dreijährige Lehrzeit in Laupheim b./Ulm, meine dreijährige Servierzeit in Bietigheim, Leipzig, Zürich und Mülheim a./Ruhr. Oktober 1900 bezog ich die Universität München, wo ich nach viersemestrigem Studium die Approbation als Apotheker erwarb. Nach Beendigung meiner Militärzeit als einjährig-freiwilliger Apotheker in meiner Vaterstadt siedelte ich Oktober 1903 an die Universität Rostock, April 1904 an die Technische Hochschule in Braunschweig über, wo ich mich mit Erfolg der Verbandsprüfung unterzog. Oktober 1904 wurde ich an der Universität Freiburg (Schweiz) immatrikuliert und bestand am 7. Mai 1906 die mündliche Doktorprüfung.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren :

v. Baeyer, Hilger, Röntgen ; Göbel, Matthiesen, Michaelis, Störmer ; Beckurts, Tröger ; Bistrzycki, de Girard, Ursprung.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.